

УДК 541(64+13):532.135

МЕХАНИЗМЫ ВЯЗКОСТИ ПОЛИКИСЛОТ И ПОЛИОСНОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ВЫРАЖЕННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ЭФФЕКТА

© 2007 г. И. Э. Сулейменов*, ** Э. М. Рустемова***, Е. А. Бектуров***

* Казахский национальный университет им. аль-Фараби
050078 Алматы, ул. Тимирязева, 48

** Институт ионосферы
050020 Алматы, Каменское Плато

*** Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
050010 Алматы, ул. Уалиханова, 106

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.

Принята в печать 07.10.2006 г.

На примере полностью и частично диссоциирующих полиэлектролитов исследованы зависимости вязкости разбавленных растворов, содержащих и высоко-, и низкомолекулярные электролиты, от концентрации растворенных веществ. Вязкость растворов полностью диссоциирующих полиэлектролитов описывается обобщенным соотношением Фуосса, предложенным ранее. Однако вязкость частично диссоциированных полиэлектролитов может существенно отклоняться от зависимостей, полученных на основе этого соотношения. На основании электростатической модели набухания полиэлектролитных макромолекул показано, что область выраженного полиэлектролитного эффекта отвечает практически полному заполнению объема раствора макромолекулярными клубками. Вязкость раствора полиэлектролита определяется двумя факторами – электростатическим взаимодействием клубков, отстоящих друг от друга на расстояния порядка дебаевской длины, и их деформируемостью. Первый фактор может быть полностью описан через параметр подобия, отвечающий обобщенному соотношению Фуосса, а второй требует дополнительно учета изменения электростатической персистентной длины, на которую непосредственно влияет степень зарженности остова макромолекулы.

ВВЕДЕНИЕ

Со времени пионерских работ [1–3] изучение вязкости растворов полиэлектролитов остается одним из основных инструментов экспериментального исследования физико-химических свойств макромолекул, несущих электрический заряд. Растворы поликислот и полиоснований в последнее время вновь привлекают пристальное внимание исследователей [4–6], что, по-видимому, обусловлено возможностями их использования в биомоделировании, системах преобразования энергии (например, в хемомеханических преобразователях) и т.д. Немаловажным фактором, определяющим актуальность изучения полиэлектролитов, являются также интересы нанотехнологии, в частности вопросы управления реакционной способностью химических компонент с по-

мощью внешних воздействий, обеспечивающего изменением размеров полионов в растворе [7].

Кроме того, можно отметить ряд возможностей дополнительного использования полиэлектролитных систем. Это, в частности, изготовление крупногабаритных фазированных антенн с переменной электрической длиной ячейки, управляемой внешним сигналом, на которых могут быть построены, например, адаптивные антенные системы для загоризонтных радиолокационных станций и контроля космического пространства [8], а также возможности для исследования механизмов влияния магнитных полей на живые клетки на основе биомодельных систем [9].

Среди работ, посвященных изучению полиэлектролитов, значительное место занимают исследования, направленные на установление связи между характеристиками отдельного макромолекулярного клубка и вязкостью раствора в целом

E-mail: esenych@yandex.ru (Сулейменов Ибрагим Эсено-вич).

[4, 10, 11], а также работы, посвященные расчету размеров такого клубка в зависимости от внешних условий (температуры среды, ее ионной силы и т.д.).

Традиционная интерпретация взаимной связи между вязкостью раствора полимера и размегами отдельного клубка базируется на предсказаниях, восходящих к формуле Эйнштейна для вязкости жидкости, содержащей твердые сферические частицы, и вытекающей из нее формуле Флори для вязкости [12].

В данной работе показано, что вопрос о размерах макромолекулярного клубка при расчете вязкости раствора полиэлектролита в диапазоне концентраций, отвечающих проявлению выраженного полиэлектролитного эффекта, не имеет решающего значения. Вязкость такого раствора определяется преимущественно расстоянием между клубками, имеющим порядок дебаевской длины. При этом линейные размеры клубка для типичных экспериментальных условий, в которых наблюдается полиэлектролитный эффект, намного превосходят дебаевскую длину, т.е. клубки заполняют практически весь объем раствора, оставляя только небольшой "зазор" между собой; его характерный масштаб в области выраженного полиэлектролитного эффекта совпадает с дебаевской длиной.

Как следствие, вязкость раствора в целом зависит объемом раствора, не занятого клубками, а также их способностью к деформации. Первый фактор полностью определяется электростатическим взаимодействием клубков друг с другом и может быть описан на основе обобщенного соотношения Фусса [13], а второй – упругими свойствами макромолекулярного клубка и его способностью деформироваться. Последний фактор может быть описан через изменения электростатической персистентной длины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили водные растворы поликарболовой кислоты (**ПАК**) с $M = 2.5 \times 10^5$ ("Aldrich") и полидиаллилдиметиламмоний хлорида (**ПАМАХ**) с $M = 9 \times 10^4$ ("Polyscience").

Для изменения ионной силы раствора использовали химически чистый хлорид натрия.

Методы исследования

Измерения осуществляли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 25°C. Время истечения растворителя 110 с, что исключало необходимость учета кинетической и сдвиговой поправок. Погрешность вискозиметрических измерений составляла не более 5%. Концентрацию полимера измеряли в г/дл в соответствии с существующей традицией, однако сравнение концентрации полимера с концентрацией низкомолекулярной соли проводили в моль/л для адекватного учета ионной силы.

Эксперимент проводили следуя методике, предложенной в работе [13]: исходный полимер "модифицировали", добавляя к раствору полимера концентрации c_p определенное количество раствора хлорида натрия, фиксируя отношение c_p/c_s (моль/л), где c_s – концентрация соли, и далее измеряли время истечения раствора "модифицированного" полимера при его последующем разбавлении водой. Таким образом, в экспериментах следили за изменением вязкости растворов при разбавлении "модифицированного" полимера при постоянном отношении c_p/c_s для каждой серии измерений.

Целесообразность использования методики, отличающейся от классических (изоионного разбавления и разбавления солевым раствором) обоснована в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты

На рис. 1 показан пример зависимости приведенной вязкости η_{rel} , от концентрации полимера c_p (г/дл) для одной из серий экспериментов, в которой разбавлялась исходная смесь ПАМАХ и хлорида натрия с различными соотношениями c_p/c_s (отношение мольных концентраций, поддерживаемое постоянным в каждой серии измерений). Также приведена зависимость, отвечающая разбавлению чистого ПАМАХ водой (кривая 10).

Видно, что исследованная область отвечает выраженному полиэлектролитному эффекту: с увеличением концентрации и низко-, и высокомолекулярного электролита вязкость раствора падает, что традиционно интерпретируется как уменьшение размера клубков (кривые 1–8).

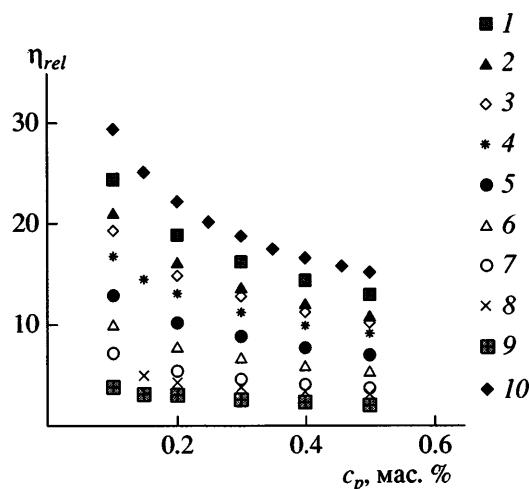


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего полидиаллидиметилдиамоний хлорид и хлорид натрия, от концентрации полимера при $c_p : c_s = 31$ (1), 7.75 (2), 4.43 (3), 3.10 (4), 1.55 (5), 0.89 (6), 0.44 (7), 0.31 (8) и 0.13 (9); 10 – вода.

ПАМАХ представляет собой сильное полиоснование, способное к полной диссоциации. Рассмотрим пример системы, в которой диссоциация функциональных групп заведомо происходит только частично (ПАК).

На рис. 2 представлена зависимость приведенной вязкости растворов ПАК от концентрации полимера с различными соотношениями c_p/c_s и при $c_s = 0$. Подчеркнем, что в отношении c_p/c_s в качестве c_s указана концентрация соли, рассчитанная в моль/л. Видно, что полученные кривые также демонстрируют поведение, отвечающее выраженному полиэлектролитному эффекту.

Анализ экспериментальных зависимостей в координатах обобщенного соотношения Фуосса

В работе [13] было показано, что семейства концентрационных зависимостей приведенной вязкости, примеры которых даны на рис. 1 и 2, могут быть приведены к обобщенной зависимости путем использования параметра подобия, пропорционального кубу отношения дебаевской длины к среднему расстоянию между макромолекулами.

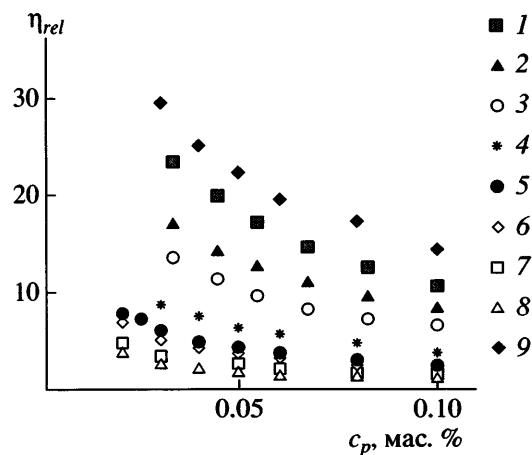


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего ПАК и хлорид натрия, от концентрации полимера при $c_p : c_s = 80.2$ (1), 14.0 (2), 7.0 (3), 2.8 (4), 1.4 (5), 0.7 (6), 0.28 (7) и 0.14 (8); 9 – вода.

Одна из возможных форм представления такого параметра подобия имеет вид [13]

$$\lambda^3 c_p N_A \approx \frac{1}{\sqrt{c_p}} 4.82 \times 10^{-2} \left(1 + \sum \frac{z_i^2}{w_i} \right)^{-3/2}, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, c_p – концентрация полимера, λ – дебаевская длина, z_i – зарядовое число i -го типа ионов, w_i – отношение концентрации данного типа ионов к концентрации полимера, которое в рассматриваемых экспериментах остается постоянным для каждой кривой.

Наряду с параметром подобия (1) удобно определить также логарифмический параметр подобия как

$$g = \frac{1}{2} \ln c_p + \frac{3}{2} \ln \left(1 + \sum \frac{z_i^2}{w_i} \right), \quad (2)$$

который показывает, что в полулогарифмических координатах кривые, представленные на рис. 1, должны отличаться только сдвигом вдоль оси абсцисс.

Значения приведенной вязкости (использованы данные рис. 1) как функции логарифмического параметра подобия (2) представлены на рис. 3. Видно, что все полученные значения с удовлетворительной точностью укладываются на един-

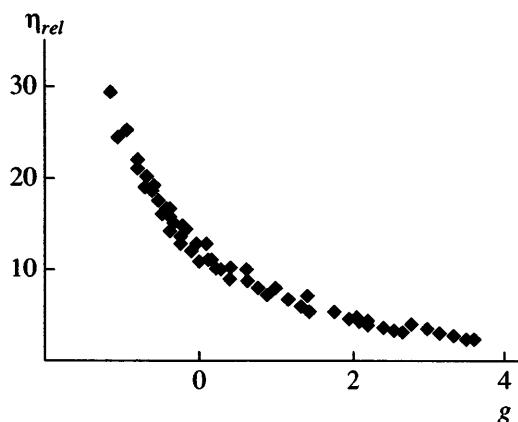


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего полидиаллилдиметиламмоний хлорид и хлорид натрия, от логарифмического параметра подобия.

ственную обобщающую кривую (обобщенное правило Фуосса). Аналогичный результат был получен в работе [13] для полиакрилата натрия и карбоксиметилцеллюлозы. Иначе говоря, обобщенное правило Фуосса, установленное в работе [13], выполняется для полиэлектролитов, несущих как отрицательный, так и положительный заряд.

Однако данный вывод справедлив только для систем, у которых линейная плотность заряда цепи слабо меняется при изменении условий (в частности, состава среды). Как будет ясно из дальнейшего, адекватность описания на основе параметров подобия (1) или (2) требует условия постоянства деформационных свойств клубка, которое в свою очередь сводится к условию постоянства электростатической перsistентной длины макромолекулы.

Это условие выполняется не для всех полиэлектролитов. В частности, линейная плотность заряда может изменяться для частично диссоциированных слабых поликислот, примером которой является ПАК.

На рис. 4 даны зависимости приведенной вязкости раствора, содержащего ПАК и хлорид натрия, от логарифмического параметра подобия (2); использованы данные, представленные на рис. 2. Наблюдаются заметные расхождения между кривыми, полученными при различных значениях параметра w . При этом для сравнительно небольших концентраций низкомолекулярного полиэлектролита происходит заметное уменьшение

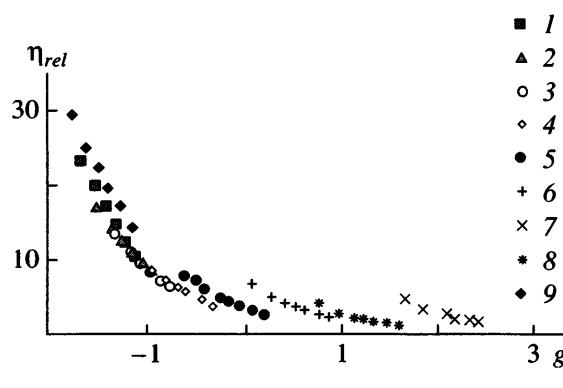


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего ПАК и хлорид натрия, от логарифмического параметра подобия при $c_p : c_s = 80.2$ (1), 14.0 (2), 7.0 (3), 2.8 (4), 1.4 (5), 0.7 (6), 0.28 (7) и 0.14 (8); 9 – вода.

приведенной вязкости по сравнению с тем, которое можно было бы ожидать на основании вычисления логарифмического параметра подобия.

Взаимодействие сферически симметричных полионных клубков в растворе

Параметр подобия (1) или (2), удовлетворительно характеризующий поведение вязкости растворов сильных полиэлектролитов, был выведен в работе [13] на основе модели электростатического взаимодействия клубков. Задача о взаимодействии сферически симметричных клубков может быть решена аналитически.

В рамках модели [13] рассматривались сферически симметричные клубки, центры которых удалены друг от друга на расстояние, определяемое концентрацией полионов в растворе. Взаимодействие клубков друг с другом описывается через граничное условие, поставленное на границе эффективной сферы с радиусом, равным половине среднего расстояния между центрами масс клубков, центр которой совпадает с центром масс отдельного клубка [13].

Рассмотрим линеаризованные уравнения Пуассона–Больцмана, записанные для модели, сформулированной в работе [13]:

$$\begin{aligned}
 & (\nabla_{\perp})^2 \Phi_1(r) = \\
 & = \frac{4\pi q_0}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - c_0(r) \right] - \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^{\alpha} \frac{z_i^2 q_0^2}{kT} c_{i0} \right] \Phi_1 \quad (3)
 \end{aligned}$$

Аналогично для области, занятой раствором, получаем

$$\begin{aligned} (\nabla_2)^2 \phi_2(r) &= \\ &= \frac{4\pi q_0}{\epsilon} \sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^{\alpha} \frac{z_i^2 q_0^2}{kT} c_{i0} \right] \phi_2, \end{aligned} \quad (4)$$

где q_0 – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, $c_0(r)$ – распределение зарядов макромолекулы, расположенной в центре сферы радиуса R , k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, z_i – зарядовое число иона i -го сорта с учетом его знака заряда, c_{i0} – концентрация i -х ионов в центре указанной сферы. Уравнения (1) и (2) записаны на распределение потенциала внутри (ϕ_1) и вне (ϕ_2) макромолекулярного клубка; использовано обозначение $(\nabla_{\perp})^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$.

Границные условия для рассматриваемой задачи могут быть поставлены следующим образом [13].

Поле в центре макромолекулы равно нулю вследствие симметрии задачи:

$$\left. \frac{d\phi_1}{dr} \right|_{r \rightarrow 0} = 0 \quad (5)$$

Потенциал в центре макромолекулы может бытьложен равным нулю:

$$\phi_1|_{r \rightarrow 0} = 0 \quad (6)$$

Подчеркнем, что начало отчета потенциала может быть выбрано в любой точке. Однако сделанный выбор должен согласовываться с использованной при получении уравнений (3) и (4) процедурой линеаризации, в частности, константы c_{i0} имеют смысл концентраций в центре макромолекулы только если начало отчета потенциала дается формулой (6).

Далее предполагается, что поле и потенциал на границе макромолекулярного клубка и раствора непрерывны:

$$\left. \frac{d\phi_1}{dr} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{d\phi_2}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (7)$$

а поле на границе эффективной сферы R равно нулю

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=R} = 0 \quad (9)$$

Обратим внимание, что соотношения (5)–(9) содержат пять граничных условий, в то время как для отыскания решения двух дифференциальных уравнений второго порядка в обыкновенных производных нужно четыре граничных условия. Это, как отмечалось [13], связано с тем, что не все постоянные в уравнениях (3) и (4) известны. А именно, неизвестны значения концентраций низкомолекулярных компонент в центре рассматриваемого клубка (в начале отсчета). Иначе говоря, в системе клубок–раствор, как и в случае полиэлектролитных гидрогелей, имеет место эффект перераспределения концентраций [14]: устанавливается равновесие, при котором концентрация низкомолекулярных компонент в области, занятой полимером, оказывается меньше, чем в растворе.

Произведем переход к безразмерным координатам, нормируя их по величине R . Введем также безразмерный электростатический потенциал $\phi_{1,2} = \frac{R\epsilon\phi_{1,2}}{4\pi q_0}$. Он представляет собой отношение потенциала $\phi_{1,2}$ к потенциальному, создаваемому элементарным зарядом на поверхности сферы радиуса R . В этих обозначениях уравнения (3) и (4) приобретают вид

$$-(\nabla_{\xi\perp})^2 \phi_1(r) = R^3 \left[\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - c_0(r) \right] - \frac{R^2}{\lambda^2} \phi_1 \quad (10)$$

$$-(\nabla_{\xi\perp})^2 \phi_2(r) = R^3 \sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - \frac{R^2}{\lambda^2} \phi_2, \quad (11)$$

где использовано выражение для обратного квадрата дебаевской длины

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{z_i^2 q_0^2}{kT} c_{i0} \quad (12)$$

Введем коэффициенты: $n = R^3 \sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0}$ – по порядку величины совпадает с суммой чисел ионов (взятой с учетом их знака) внутри сферы, отвечающей макромолекуле; $n_0 = R^3 c_0$ – с точностью до коэффициента $4\pi/3$ совпадает с числом ионогенных групп в макромолекуле; $\kappa = R/\lambda$ – безразмерная обратная дебаевская длина, $\rho_1 = r_0/R$ – безразмерный радиус клубка (r_0 – радиус клубка). Тогда

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \phi_1(r) = (n_0 - n) + \kappa^2 \phi_1 \quad (13)$$

Аналогично для области, занятой раствором, имеем

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \phi_2(r) = -n + \kappa^2 \phi_2 \quad (14)$$

Решением уравнений (13), (14) являются линейные комбинации вида

$$\phi_{1,2} = a_{1,2} \frac{e^{\kappa \rho}}{\rho} + b_{1,2} \frac{e^{-\kappa \rho}}{\rho} + c_{1,2}, \quad (15)$$

коэффициенты которых определяются граничными условиями (5)–(9).

Величина потенциала в начале отсчета конечна в единственном случае, когда $a_1 = -b_1 = A$:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= A \left(\frac{e^{\kappa \rho}}{\rho} - \frac{e^{-\kappa \rho}}{\rho} \right) - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} = \\ &= 2A \operatorname{sh}\left(\frac{e^{\kappa \rho}}{\rho}\right) - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Разлагая это выражение в ряд вблизи нуля и приравнивая правую часть на основании (6) к нулю, получаем

$$\phi_1 \approx A \left(\frac{\kappa \rho}{\rho} - \frac{(-\kappa \rho)}{\rho} \right) - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} = 2\kappa A - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} = 0,$$

откуда

$$A = \frac{(n_0 - n)}{2\kappa^3} \quad (17)$$

Общее выражение для безразмерного потенциала в растворе может быть представлено следующим образом:

$$\phi_2 = B_1 \frac{\operatorname{sh}(\kappa \rho)}{\rho} + B_2 \frac{\operatorname{ch}(\kappa \rho)}{\rho} + \frac{n}{\kappa^2}, \quad (18)$$

$$\text{где } B_1 = \frac{a_2 - b_2}{2}, B_2 = \frac{a_2 + b_2}{2}.$$

Как и следовало ожидать, задача сводится к отысканию констант линейной комбинации частных решений дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами. Используя граничные условия (7) и (8), после несложных преобразований можно показать, что выражения для коэффициентов B_1, B_2 записываются так:

$$B_2 = 2A \frac{f_1(\kappa \rho_1) f_1(\kappa)}{f_1(\kappa) f_2(\kappa \rho_1) - f_1(\kappa \rho_1) f_2(\kappa)} \quad (19)$$

$$B_1 = -2A \frac{f_1(\kappa \rho_1) f_2(\kappa)}{f_1(\kappa) f_2(\kappa \rho_1) - f_1(\kappa \rho_1) f_2(\kappa)}, \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} f_1(x) &= x \operatorname{ch}(x) - \operatorname{sh}(x), \\ f_2(x) &= x \operatorname{sh}(x) - \operatorname{ch}(x) \end{aligned} \quad (21)$$

Условие непрерывности потенциала на границе клубка (8) приводит к виду

$$-\frac{n_0 \rho_1}{\kappa^2} = (B_1 - 2A) \operatorname{sh}(\kappa \rho_1) + B_2 \operatorname{ch}(\kappa \rho_1) \quad (22)$$

Подставляя в уравнение (24) выражения для коэффициентов (19) и (20), после ряда алгебраических преобразований получаем

$$\begin{aligned} \frac{n_0 - n}{n_0} &= \\ &= \frac{(\kappa^2 \rho_1 - 1) \operatorname{sh}(\kappa - \kappa \rho_1) + (\kappa - \kappa \rho_1) \operatorname{ch}(\kappa - \kappa \rho_1)}{\kappa \operatorname{ch}(\kappa) - \operatorname{sh}(\kappa)} \end{aligned} \quad (23)$$

Подчеркнем, что при заданных размерах клубка (т.е. известном значении параметра ρ_1) и известном значении дебаевской длины выражение (23) может рассматриваться как уравнение для $n = R^3 \sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0}$. Иначе говоря, результат (23) описывает эффект перераспределения концентра-

ций в системе полиэлектролитный клубок–окружающий раствор. Действительно, отталкиваясь от аналогии с эффектом перераспределения концентраций в системах, содержащих полиэлектролитные гидрогели [14], а также привлекая представления о равновесии Доннана, можно ожидать, что концентрация низкомолекулярной соли внутри клубка будет иметь значение, меньшее, нежели в окружающем растворе, из-за влияния собственных зарядов клубка.

Пространственные масштабы взаимодействия макромолекулярных клубков в рамках электростатической модели набухания

Выражение (23) позволяет отыскать суммарную концентрацию ионов внутри клубка, если известны его размеры. Для целей настоящей работы данное выражение предпочтительно проанализировать с несколько иной точки зрения. Простейшие оценки показывают, что, например, в диапазоне концентраций поликариловой кислоты 0.003–0.014 моль/л и отношениях концентрации низкомолекулярного электролита к концентрации высокомолекулярного от 0 до 7, значения безразмерного параметра $\kappa = R/\lambda$ варьируются в пределах от 50 до 150. Таким образом, последний параметр с полным основанием можно трактовать как “большой” в смысле теории асимптотических методов. Это, в частности, означает, что можно положить:

$$\text{ch}(\kappa) \approx \text{sh}(\kappa) \approx \frac{1}{2} \exp(\kappa), \quad (24)$$

пренебрегая спадающей экспонентой.

Основываясь на выражении (24), диапазон возможных изменений параметра ρ_1 (приведенного радиуса макромолекулярного клубка) $0 \leq \rho_1 \leq 1$ можно разделить на две области. В первой из них $\rho_1 < 1$, а во второй – $\rho_1 \approx 1$. В первой из указанных областей соотношение, аналогичное (24), можно записать и для аргументов, фигурирующих в числителе формулы (23):

$$\text{ch}(\kappa - \rho_1 \kappa) \approx \text{sh}(\kappa - \rho_1 \kappa) \approx \frac{1}{2} \exp(\kappa - \rho_1 \kappa) \quad (25)$$

Используя уравнения (24), (28) и пренебрегая единицей по сравнению с большим параметром κ , формулу (23) можно переписать так:

$$\frac{n_0 - n}{n_0} \approx \frac{\kappa \rho_1 \exp(\kappa - \kappa \rho_1)}{\exp(\kappa)} = \frac{r_0}{\lambda} \exp\left(-\frac{r_0}{\lambda}\right) \quad (26)$$

Видно, что в полученное выражение вовсе не входят величины, связанные с параметром R . Иначе говоря, в рассматриваемом диапазоне изменений параметра ρ_1 макромолекулярный клубок ведет себя как изолированный – взаимодействие между клубками отсутствует.

Эффекты, связанные с указанным взаимодействием, проявляются только в случае $\rho_1 \approx 1$ (второй из рассматриваемых диапазонов). Физически такой случай отвечает ситуации, когда клубки подходят друг к другу на расстояние порядка дебаевской длины. При условии $\rho_1 \approx 1$ приближениями вида (24) можно пользоваться только для функций, фигурирующих в знаменателе:

$$\frac{n_0 - n}{n_0} \approx \frac{\kappa \rho_1 [\exp(\kappa(1 - \rho_1)) - \exp(-\kappa(1 - \rho_1))]}{2 \exp(\kappa)} \quad (27)$$

Из формулы (27) видно, что если $\kappa \gg 1$, но $\rho_1 \approx 1$, произведение $\kappa(1 - \rho_1)$ может иметь порядок единицы, что не позволяет отбросить второе слагаемое в числителе (27). Физически это соответствует тому, что только клубки, подошедшие друг к другу на расстояние порядка дебаевской длины, начинают взаимодействовать.

Можно сделать вывод, что и расстояния между клубками (до тех пор, пока указанные клубки можно рассматривать как сплошные) в реальном растворе также имеют порядок дебаевской длины. Действительно, как показывает само существование полиэлектролитного эффекта (уменьшение размеров клубка с увеличением их концентрации в растворе), в области рассматриваемых концентраций каждый из клубков имеет размеры, существенно меньшие, чем те, которые он мог бы приобрести в разбавленном растворе. Предположим, что в результате каких-либо флюктуаций клубки разошлись на расстояние, существенно превышающее дебаевскую длину. Тогда на соответствующем участке поверхности клубка возникнет некомпенсированная растягивающая сила, которая стремится привести объем клубка к величине, которую он занимает в разбав-

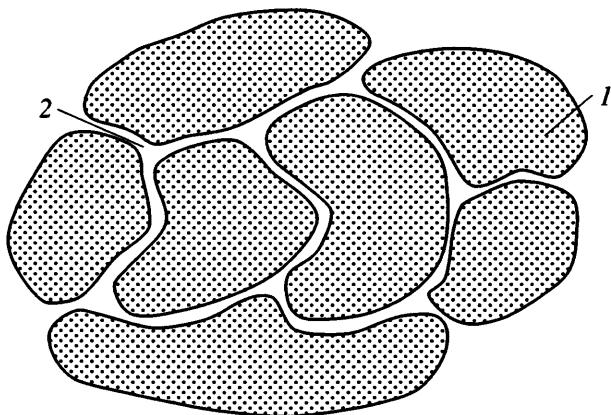


Рис. 5. Схема взаимного расположения полиэлектролитных клубков в области выраженного полиэлектролитного эффекта: 1 – область, занятая клубком, 2 – область “свободного” раствора.

ленном растворе. (Как показывают формулы (26) и (27), при удалении клубков на расстояния, большие λ , каждый из них ведет себя как изолированный и, следовательно, указанная сила велика.) Действие указанной силы прекратится только тогда, когда клубки сближаются на расстояние порядка λ , что доказывает высказанное выше утверждение.

Таким образом, взаимное расположение клубков в растворе (по крайней мере до тех пор, пока их можно рассматривать как сплошные) следует уподобить мозаике, показанной на рис. 5. Клубки в такой мозаике занимают максимально возможный объем, а объем пустот определяется произведением площади поверхности на дебаевскую длину.

Важно, что в пределах раствора, свободного от клубков (о существовании таких областей можно говорить, только оставаясь в рамках модельных представлений, так как дебаевская длина в рассматриваемых условиях только на один порядок превосходит длину связи C–C), имеет место выраженная неоднородность и распределения электрического поля, и концентрации носителей заряда. Это непосредственно вытекает из формулы (27), которая показывает, что наибольшие неоднородности приходятся на область вблизи границы клубка протяженностью порядка λ .

Следовательно, электростатические эффекты должны оказывать значительное воздействие на движение макромолекулярных клубков относительно друг друга. Иначе говоря, взаимная сила

трения клубков друг о друга в такой системе определяется не только размерами области между клубками, но и строением электрического поля в ней. Поэтому модель, основанная на рассмотрении незаряженных объектов (т.е. модель, основанная на формуле Эйнштейна), для рассматриваемых систем неприменима. Более того, движение клубков в таких системах обязательно должно быть связано с их деформацией: упрощенно говоря, движение означает непрерывную перестройку мозаики, схематически изображенной на рис. 5. Следовательно, на вязкость раствора рассматриваемого типа решающее влияние оказывают два фактора: собственно электростатические эффекты, определяемые размерами области, не занятой макромолекулами, и деформируемость клубков. Первый из этих факторов может быть учтен через параметр подобия [13], а для учета второго требуется последовательное описание упругих свойств полимеров.

Интерпретация результатов эксперимента

Вывод, сделанный в работе [13], о возможности описания вязкости раствора, содержащего высоко- и низкомолекулярные ионы, на основе параметра подобия (1) или (2) остается в силе для случая, когда линейная плотность заряда полимера слабо зависит от условий эксперимента, т.е. если функциональные группы диссоциируют полностью, а влиянием конденсации противоионов [15] можно пренебречь. При рассмотрении частично диссоциирующего полиэлектролита между результатами эксперимента и построениями на основе параметра подобия (1) или (2) наблюдается заметное расхождение.

Отмеченное расхождение можно интерпретировать, отталкиваясь от физической модели [13], на основании которой был получен параметр подобия (1). А именно, при выводе формулы (1) предполагалось, что силы электростатического растяжения клубка полностью определяются свойствами двойного слоя, формируемого на границе клубок–раствор, а силы сжатия не зависят от электростатических эффектов (иначе говоря, силы сжатия зависят только от единственного параметра – плотности звеньев в объеме клубка). Последнее предположение оправдано только при условии, что персистентная длина цепи не зависит от состава раствора, т.е. гибкость макромолекулярной цепи неизменна. Обсудим условия, при ко-

торых персистентную длину можно считать приближенно постоянной.

Схема электростатических взаимодействий, характерных для отдельного фрагмента полиэлектролитной цепи, представлена на рис. 6. Штриховой линией обозначена сфера, имеющая радиус, равный дебаевской длине. В первом приближении можно считать, что взаимодействие между двумя отдельными зарядами, расположенными внутри этой сферы, не испытывает влияния всех остальных заряженных частиц, а взаимодействие между парой зарядов внутри и снаружи этой сферы подвергается сильной экранировке со стороны ионной атмосферы раствора.

Как видно из рис. 6, характер электростатических взаимодействий в пределах нескольких соседних мономерных звеньев определяется соотношением между дебаевской длиной λ и расстоянием между соседними узлами цепи a_{C-C} . Если имеет место сильное неравенство $a_{C-C} \ll \lambda$, то взаимодействие между соседними зарядами не экранировано ионной атмосферой. Эффекты экранировки становятся существенными при условии $a_{C-C} \geq \lambda$.

Для проведения оценок использована формула для дебаевской длины [16]

$$\lambda = \frac{3.06 \times 10^{-8}}{\sqrt{\Gamma}} \text{ (см)},$$

где ионная сила $\Gamma = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ выражена в граммионах на один литр, диэлектрическая проницаемость принята равной проницаемости воды ($\epsilon = 78.6$), $T = 25^\circ\text{C}$, длина связи C–C составляет 1.54 Å.

При использованных значениях концентраций диапазон изменения безразмерного отношения $\frac{a_{C-C}}{\lambda}$ составляет 0.05–0.12, следовательно, экранирующее действие оказывается на электростатическом взаимодействии соседних по цепи зарядов только в очень малой степени.

При рассмотрении вязкости раствора, содержащего полиэлектролит, этот фактор можно исключить, если линейная плотность заряда цепи не зависит от условий. Действительно, в данном случае неэкранированные электростатические взаимодействия определяют только изменение перси-

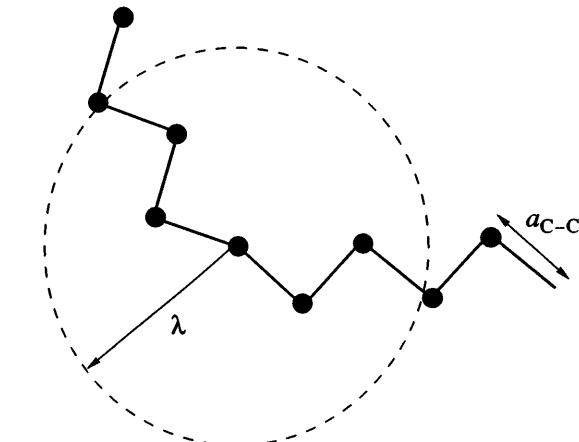


Рис. 6. Схема электростатических взаимодействий в пределах фрагмента полиона.

стентной длины по сравнению с незаряженным аналогом. Эта длина остается неизменной при вариациях концентрации как низко-, так и высокомолекулярного электролита. Такой случай в достаточно хорошем приближении реализуется для сильных полиэлектролитов, которые диссоциируют полностью.

Напротив, для сравнительно слабых электролитов (к которым, в частности относится слабая ПАК) могут иметь место заметные изменения персистентной длины, а следовательно, и гибкости цепи. Прежде всего это связано с тем, что в результате изменения степени диссоциации, которая для слабых кислот и оснований зависит от концентрации, изменится линейная плотность заряда. Следовательно, для слабых кислот и оснований электростатические эффекты влияют не только на изменения сил растяжения, но и на изменения упругих сил сжатия клубка.

Подчеркнем, что степень диссоциации слабой поликислоты определяется локальным значением концентрации функциональных групп внутри клубка. Значит, эта величина зависит не только от средней концентрации мономерных звеньев в растворе, но и от размеров клубка. Поэтому при последовательном описании приведенной вязкости растворов, содержащих слабые поликислоты или слабые полиоснования, нельзя ограничиться коррекцией параметра подобия на степень диссоциации. Зависимость приведенной вязкости от концентрации определяется более сложным механизмом, для последовательного анализа которого необходим учет изменения гибкости полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа задачи о распределении электростатического потенциала в растворе, содержащем как низко-, так и высокомолекулярные электролиты, показано, что полиэлектролитный эффект определяется взаимодействием между клубками, отстоящими друг от друга на расстояние порядка дебаевской длины. Это позволяет полагать, что в области выраженного полиэлектролитного эффекта раствор практически полностью занят макромолекулярными клубками.

В указанной области имеет место определенная иерархия электростатических взаимодействий, которая может быть интерпретирована как существование двух различных механизмов полиэлектролитного эффекта. Один из них, связанный с формированием двойных слоев на поверхности клубка, полностью аналогичен механизму набухания сильно заряженных гидрогелей и может быть классифицирован как макроскопический. Второй отвечает классической трактовке полиэлектролитного эффекта и сводится к изменению электростатических взаимодействий между соседними фрагментами полиона и его гибкости при изменении концентрации высоко- и низкомолекулярного электролита в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuoss R.M. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 2. P. 603.
2. Fuoss R.M. // Disc. Faraday Soc. 1951. V. 11. № 1. P. 125.

3. Strauss U.P., Smith E.H. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 14. P. 2636.
4. Yang Yu. // J. Macromol. Sci., Phys. 2004. V. 43. № 4. P. 845.
5. Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 1. P. 173.
6. Mutkumar M. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 9142.
7. Morawetz H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 4. P. 1080.
8. Сулейменов И.Э., Форменканов Т.А., Толмачев Ю.А. // Вестн. Национальной АН Республики Казахстан. 2005. № 6. С. 157.
9. Сулейменов И.Э., Жантаев Ж.Ш., Будтова Т.В., Намвар Р.А.-А., Бектуров Е.А. // Изв. Национальной АН Республики Казахстан. Серия физ.-мат. 2005. № 4. С. 173.
10. Rushing T.S., Hester R.D. // Polymer. 2004. V. 45. № 5. P. 6587.
11. Kopor A.J., Colby R.H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 8. P. 2803.
12. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
13. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бельникович Н.Г., Бектуров Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1841.
14. Budtova T.V., Bel'nikovich N.G., Suleimenov I.E., Frenzel S.Ya. // Polymer. 1993. V. 34. № 24. P. 5154.
15. Manning G. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
16. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974.

Mechanisms of Viscosity of Polyacids and Polybases in the Region of Pronounced Polyelectrolyte Effect

I. E. Suleimenov^{a,b}, E. M. Rustemova^c, and E. A. Bekturov^c

^a Al-Farabi Kazakh National University,
ul. Timiryazeva 48, Almaty, 050078 Kazakhstan

^b Institute of Ionosphere,
Kamenskoe plato, Almaty, 050020 Kazakhstan

^c Bekturov Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences of Kazakhstan,
ul. Ualikhanova 106, Almaty, 050010 Kazakhstan
e-mail: esenych@yandex.ru

Abstract—The dependence of viscosity of dilute solutions containing high- and low-molecular-mass electrolytes on solute concentrations was studied for completely and partially ionizing polyelectrolytes used as an example. The viscosity of solutions of the completely ionizing polyelectrolytes is described by the generalized Fuoss relationship derived earlier. However, the viscosity of solutions of the incompletely ionizing polyelectrolytes may substantially deviate from the relations derived on the basis of this expression. On the basis of the electrostatic theory of swelling of polyelectrolyte macromolecules, it was shown that the region of the distinct polyelectrolyte effect corresponds to practically complete volume filling by macromolecular coils. The viscosity of a polyelectrolyte solution is determined by two factors, the electrostatic interaction of coils that occur at a distance on the order of the Debye length apart one another and the coil deformability. The former factor can completely be described through the similarity criterion corresponding to the generalized Fuoss law, and the latter factor requires that a change in the electrostatic persistence length should be taken into account, as this quantity is directly affected by the degree of charging of the macromolecule backbone.